



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **57055947 A**(43) Date of publication of application: **03 . 04 . 82**

(51) Int. Cl.

**C08L 27/00**  
**C08K 5/09**  
**C08K 5/52**  
**/(C08L 27/00 , C08L 63/00 )**

(21) Application number: **55131296**(22) Date of filing: **20 . 09 . 80**(71) Applicant: **ADEKA ARGUS CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **NAKAHARA YUTAKA**  
**TSURIGA KOJI**  
**NISHIMURA JUN**  
**MATSUMOTO MASAMI**

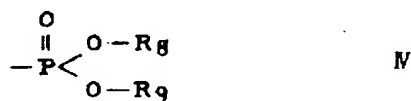
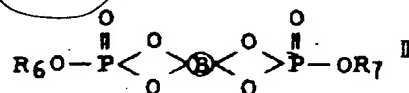
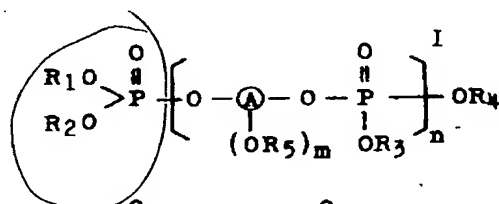
(54) **STABILIZED HALOGEN-CONTAINING RESIN**  
**COMPOSITION**

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&amp;Japio

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide the titled resin compsn. which has excellent stability and very low toxicity, by blending metallic soaps except Cd and Pd, an epoxy compd. and a specified organophosphorus compd.

CONSTITUTION: 0.01W10pts.wt. zinc salt (A) of an org. acid such as zinc stearate, 0.01W10pts.wt. metal salt (B) (metal being selected from Group IIa) of an org. acid such as barium stearate, 0.01W10pts.wt. epoxy compd. (e.g. Araldite 502, a product of Ciba-Geigy S.A.) and/or 0.01W5pts.wt. org. phosphite compd. such as diphenyldecyl phosphite (C), and 0.01W5pts.wt. org. phosphate compd. (D) of formulalor II (wherein  $R_1WR_4$  are each alkyl, aryl, a group of formula III;  $R_5$  is H, a group of formula IV;  $R_8, R_9$  are the same as  $R_1$ ;  $R_5, R_6$  are each alkyl, aryl; A is dihydric or trihydric phenol, alcohol residue; B is tetrahydric alcohol residue; m is 0, 1; n is 1W5), are blended with 100pts.wt. halogen-contg. resin.



⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—55947

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 27/00  
C 08 K 5/09  
5/52  
// (C 08 L 27/00  
63/00 )

識別記号

庁内整理番号  
6946—4 J  
6911—4 J  
6911—4 J  
7342—4 J

⑯ 公開 昭和57年(1982)4月3日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑰ 安定化されたハロゲン含有樹脂組成物

⑱ 特 願 昭55—131296

⑲ 出 願 昭55(1980)9月20日

⑳ 発 明 者 中原豊

浦和市白幡1498番地アデカ・ア  
ーガス化学株式会社内

㉑ 発 明 者 釣賀宏二

浦和市白幡1498番地アデカ・ア  
ーガス化学株式会社内

㉒ 発 明 者 西村純

浦和市白幡1498番地アデカ・ア  
ーガス化学株式会社内

㉓ 発 明 者 松本正美

浦和市白幡1498番地アデカ・ア  
ーガス化学株式会社内

㉔ 出 願 人 アデカ・アーガス化学株式会社  
東京都荒川区東尾久八丁目4番  
1号

㉕ 代 理 人 弁理士 羽鳥修

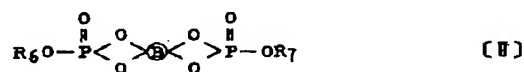
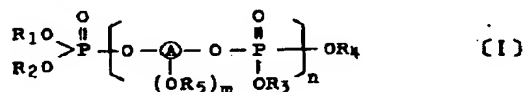
明 細 書

1. 発明の名称

安定化されたハロゲン含有樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

ハロゲン含有樹脂に、(a)亜鉛有機酸塩、(b)第Ⅱa族金属有機酸塩、(c)エポキシ化合物及び／または有機ホスファイト化合物及び(d)次の一般式〔Ⅰ〕および／または〔Ⅱ〕で示される有機ホスフェート化合物を添加してなるハロゲン含有樹脂組成物。



(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>はアルキル基、アリール基または—④—OHを示す。またR<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>はそれぞれ結合してアルキレン基又はアリ

—レン基を示しても良い。R<sub>5</sub>は水素原子また

は—P<  $\begin{array}{c} O \\ || \\ O \end{array}$  を示し、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>はR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>と同

様な基を示す。R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>はアルキル基、アリール基を示す。④は2価又は3価の多価フェノールの残基又は多価アルコールの残基を示す。

⑤は4価のアルコールの残基を示す。mは0または1を示す。nは1～5を示す。)

3. 発明の詳細な説明

本発明は無毒あるいは低毒性のハロゲン含有樹脂組成物に関する。更に詳しくは、本発明はハロゲン含有樹脂に(a)亜鉛有機酸塩、(b)第Ⅱa族金属有機酸塩、(c)エポキシ化合物及び／又は有機ホスファイト化合物及び(d)有機ホスフェート化合物を添加して成る安定性特に耐候性の著しく改善されたハロゲン含有樹脂組成物に関する。

一般に塩化ビニル樹脂は熱及び光に対する安定性に劣り、加熱成型加工を行なう際に主として脱塩化水素に起因する熱分解を起し易く、加

工製品の機械的性質の低下、色調の悪化を生じ、著しい不利益をまねく欠点をもっている。かかる不利益をさけるために、一種または数種の熱安定剤を該合成樹脂に添加し加工工程における劣化を抑制する必要がある。かかる目的で多くの金属石けんが使用され、熱安定性の面では、ほぼ満足すべき結果が得られている。

しかしこれらの金属石けん、特にカドミウム石けん、鉛石けんを使用した場合は毒性上の問題が大きく、これをさけるためにカドミウムあるいは鉛石けん以外の石けんの組合せあるいは非金属安定剤とを組合せることによつてある程度の熱安定性が得られて来たがカドミウム石けんあるいは鉛石けんを使用した場合に比べ熱安定性はまだ劣つていると同時にある種の欠点を有し安定剤としての技術的課題を満足させるには充分とはいえない。たとえば農業用塩化ビニル樹脂を非Ca、非Pb系で処方する場合、熱安定性、耐候性が著しく劣るため、通常有機ホスファイト化合物を組み合わせて用いられるが、ト

リフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、ジフェニルホスファイト、ジイソデシルモノフェニルホスファイト、トリデシルホスファイト、テトラアルキル・ビスフェノールA・ジホスファイト等の有機ホスファイトは初期着色の改良には効果があるが、熱着色及び耐候性の改善効果は小さく、しかも耐水性に劣り実用上不充分であつた。

また上記金属石けんとエポキシ化合物との組合せは多量に添加するとある程度の熱安定化効果をもたすが、白化現象を生ずる欠点がある。

またとくに最近ハロゲン含有樹脂の加工技術の進歩にともなつて食品包装材料、食品容器等が市場に多く現われて来ていると同時に高温における成型加工時の熱分解を防ぐすぐれた無毒安定剤の要求が強く、熱成型加工全般にわたる苛酷な作業条件に耐えるものが必要とされている。これに応ずるため毒性の少ないジオクタル錳系安定剤が開発され実用化されるに至つてはいるが、成型加工における長期作業性に問題が

残されている。

このため、従来種々の安定化助剤を組み合わせて使用することが提案されて来たが、これまで提案されて来た組み合わせはまだまだその効果が不十分でありさらに改良することが必要であつた。

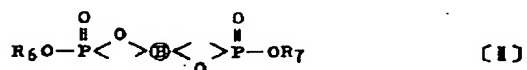
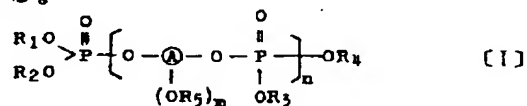
すなわち従来用いられていた組み合わせ、例えば金属石けん、エポキシ化合物及び有機トリホスファイトの組み合わせは熱安定性、着色性への効果は比較的大きいが耐候性には効果が小さく、また金属石けん、有機トリホスファイトの組み合わせにさらにジフェニルホスファイトを併用することも提案されたが着色防止にはある程度の効果はあるが、長期熱安定性、耐候性が劣りまた、プレートアウト性も大きく実用的には不充分であつた。

また上記配合にさらにトリクレジルホスフェート、オクテルジフェニルホスフェート等の有機ホスフェート化合物を組み合わせても若干耐候性を改 するがその効果はごくわずかなもので

あり、むしろ熱安定性を下げるといふ欠点を持つている。

本発明者らはカドミウム、鉛以外の金属石けんを用いた安定剤に附随する上述の欠点を解決するため研究を重ねた結果、先および熱による劣化に対してすぐれた安定性を有し、しかも毒性が非常に少ない安定剤系を開発することに成功した。

即ち、本発明は含ハロゲン樹脂に、(a)亜鉛有機酸塩、(b)第Ⅱa族金属有機酸塩、(c)エポキシ化合物及び/又は有機ホスファイト化合物及び(d)次の一般式〔I〕および/または〔II〕で示される有機ホスフェート化合物を添加してなる安定化された含ハロゲン樹脂組成物を提供するものである。



(式中、 $R_1 \sim R_4$  はアルキル基、アリール基または  $-\textcircled{A}-\text{OH}$  を示す。また  $R_1$  及び  $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  はそれぞれ結合してアルキレン基又はアリーレン基を示しても良い。 $R_5$  は水素原子または  $-\text{P}(=\text{O})(\text{OR}_6)(\text{OR}_7)$  を示し、 $R_6$  及び  $R_7$  は  $R_1 \sim R_4$  と同様な基を示す。 $R_8$  及び  $R_9$  は  $R_1 \sim R_4$  と同様な基を示す。 $R_6$  及び  $R_7$  は、アルキル基、アリール基を示す。 $\textcircled{A}$  は 2 価又は 3 価の多価フェノールの残基又は、多価アルコールの残基を示す。 $\textcircled{B}$  は 4 価のアルコールの残基を示す。 $m$  は 0 または 1 を示す。 $n$  は 1 ~ 5 を示す。)

本発明において使用する有機酸の金属塩を構成するカルボン酸としては、カブロン酸、ペラルゴン酸、ラクリン酸、2-エチルヘキシル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ウンデシレン酸、リシノール酸、リノール酸、リノレイン酸、ネオデカン酸、オレイン酸、ステアリン酸、イソデカン酸、イソステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、12-ケトステアリン酸、クロステアリン酸、フェニルステアリン酸、ア

ノール、イソアミルフェノール、イソオクチルフェノール、2-エチルヘキシルフェノール、 $\epsilon$ -ノニルフェノール、デシルフェノール、 $\epsilon$ -ドデシルフェノール、 $\epsilon$ -オクチルフェノール、オクチルフェノール、イソヘキシルフェノール、オクタデシルフェノール、ジイソブチルフェノール、メチルプロピルフェノール、メチル- $\epsilon$ -オクチルフェノール、ジ- $\epsilon$ -ノニルフェノール、ジ- $\epsilon$ -ドデシルフェノールなどがあげられる。

金属成分としては亜鉛、及びバリウム、カルシウム、マグネシウム及びストロンチウム等の第II族金属が包含される。これら金属塩の添加量は樹脂100重量部に対してそれぞれ0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。

本発明で用いられるエポキシ化合物としてはアラルダイト502(チバガイギー社製：エポキシ当量233~250)、アラルダイト508(同：400~455)、エピクロン850(大日

ラキン酸、ベヘン酸、エルカ酸、ブラシジン酸及び類似酸並びに獣脂脂肪酸、やし油脂酸、桐油脂酸、大豆脂肪酸及び綿実油脂酸の如き天然に産出する上記の酸の混合物、安息香酸、クロル安息香酸、トルイル酸、サリチル酸、p- $\epsilon$ -ブチル安息香酸、5- $\epsilon$ -オクチルサリチル酸、ナフテン酸、キシリル酸、エチル安息香酸、イソプロピル安息香酸、ジ- $\epsilon$ -ブチル安息香酸、プロモ安息香酸、モノブチルマレート、モノデシルフタレート、シクロヘキサカンボン酸、などがあげられる。

またフェノール類も有機酸として有用である。例えばフェノール、クレゾール、エチルフェノール、ジメチルフェノール、イソプロピルフェノール、シクロヘキシルフェノール、 $\epsilon$ -ブチルフェノール、フェニルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、メチル- $\epsilon$ -ブチルフェノール、テトラメチルフェノール、ポリ(ジ-ペンタ)イソプロピルフェノール、ジイソプロピル-m-クレゾール、ブチルフェ

本インキ化学製：184~194)、エピクロン850(同：170~190)、エピコート828(シエル社製：184~194)、エピコート834(同：230~270)、スミエポキシE LA 128(佐友化学製：184~194)、EP-4100(旭電化製：180~200)、EP-11(同：230~245)、EP-13(同：185~195)などのビスフェノール型エポキシ樹脂DEN 431(ダウ社製：エポキシ当量172~179)、DEN 438(同：175~182)、エピクロンN-740(大日本インキ化学製：170~190)、エピクロンN-680(同：220~240)、CIBA EPN 1139(チバガイギー社：172~179)、CIBA ECN 1273(同：約225)などのノボラック型エポキシ樹脂及びエポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化魚油、エポキシ化トール油脂肪酸エステル、エポキシ化牛脂油、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシステアリン酸メチル、-ブチル、-2-エチルヘキシル、-ステ

アリル、トリス(エポキシプロピル)イソシアヌレート、エポキシ化ヒマシ油、エポキシ化サフラワー油、エポキシ化アマニ油脂肪酸ブチル、3-(2-キセノキシ)-1,2-エポキシプロパン、ビスフェノール・A・ジグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ジシクロペンタジエンジエポキシド、3,4-エポキシシクロヘキシル-6-メチルエポキシシクロヘキサカルボキシレートなどのエポキシ化合物があげられる。

これらエポキシ化合物の添加量は樹脂100重量部に対し0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。

本発明で用いられる有機ホスファイト化合物としては、ジフェニルデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス-ノニルフェニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト、トリブチルホスファイト、ジラウリルアシドホスファイト、ジブチルアシドホスファイト、ト

リス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリスチアリルホスファイト、ビス(ネオペンチルグリコール)-1,4-シクロヘキサジメチルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、ジフェニルアシドホスファイト、トリス(ラウリル-2-チオエチル)ホスファイト、テトラ(C<sub>12</sub>~15混合アルキル)4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、ビス(2-シクロヘキシルフェニル)アシドホスファイト、ビス(2,4-ジ-第3ブチルフェニル)アシドホスファイト、ビス(2,4-ジ-第3ブチルフェニル)シクロヘキシルホスファイト、ジ(トリデシル)・ジ(2-シクロヘキシルフェニル)・水添ビスフェノールA・ジホスファイト、ブトキシエトキシエチル・ジフェニルホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイト、トリス(モノ、ジ混合ノニル

フェニル)ホスファイト、水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスファイト、ジ(ノニルフェニル)4,4'-イソプロピリデンビス-(2-第3ブチルフェノール)ホスファイト、フェニル-4,4'-イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(2,4-ジ-第3ブチルフェニル)ホスファイト、フェニル・ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ- $\epsilon$ -ブチル-4-メチルフェニル)オクタデシルホスファイト、ビス(2,4-ジ- $\epsilon$ -ブチルフェニル)・ジステアリル・ビスフェノールA・ジホスファイトなどがあげられる。

これら有機ホスファイト化合物の添加量は樹脂100重量部に対して0.01~5重量部、好ましくは0.1~5重量部である。

前記一般式(I)および(II)においてR<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>またはR<sub>6</sub>~R<sub>9</sub>で示されるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブ

チル、 $\epsilon$ -ブチル、イソブチル、アミル、 $\epsilon$ -アミル、イソアミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、イソオクチル、ノニル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ラウリル、トリデシル、ヘプタデシル、ステアリル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル、シクロドデシル、1-メチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、ペンチル、フェニルエチル等が挙げられる。

アリール基としてはフェニル、トリル、キシリル、エチルフェニル、ブチルフェニル、 $\epsilon$ -ブチルフェニル、 $\epsilon$ -オクチルフェニル、オクチルフェニル、イソオクチルフェニル、ノニルフェニル、ジノニルフェニル、ジ- $\epsilon$ -ブチルフェニル、シクロヘキシルフェニル、メチルジ- $\epsilon$ -ブチルフェニル等が挙げられる。

④-(OH)<sub>2+m</sub>で示される2価または3価のフェノールとしては例えばハイドロキノン、2,5-ジ-第3ブチルハイドロキノン、2,3,6-トリメチルハイドロキノン、2-メチルレゾルシ

ン、2,6-ジ-第3ブチルレゾルシン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-第3ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-第3ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[4-メチル-6-( $\alpha$ -メチルシクロヘキシル)フェノール]、2,2'-n-ブチリデンビス(4,6-ジ-メチルフェノール)、ビス-1,1-(2'-ヒドロキシ-5,5'-ジ-メチルフェニル)-3,5,5'-トリメチルヘキサ、2,2'-シクロヘキシリデンビス(4-エチル-6-第3ブチルフェノール)、2,2'-イソプロピルベンジリデン-ビス(4-エチル-6-第3ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-第3ブチル-6-メチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-第3ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4,6-ジ-第3ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2-メチル-6-第3ブチルフェノール)、ビスフェノールA、4,4'-イソプロピリデンビス(2-フェニルエチルフェ

ノール)、4,4'-n-ブチリデンビス(3-メチル-6-第3ブチルフェノール)、4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンビス(2-第3ブチルフェノール)、4,4'-シクロヘキシリデンビス(2-シクロヘキシルフェノール)、4,4'-ベンジリデンビス(2-第3ブチル-5-メチルフェノール)、4,4'-オキソビス(3-メチル-6-イソプロピルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-第3ブチルフェノール)、4,4'-スルホビス(3-メチル-6-第3ブチルフェノール)、ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-第3ブチルベンジル)スルフィド、1,1,3-トリス(2'-メチル-4'-ヒドロキシ-5'-第3ブチルフェニル)ブタン、2,2-ビス(5'-第3ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-4-(5,5'-ジ-第3-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)ブタンなどがあげられる。

また2価または3価のアルコールとしては例

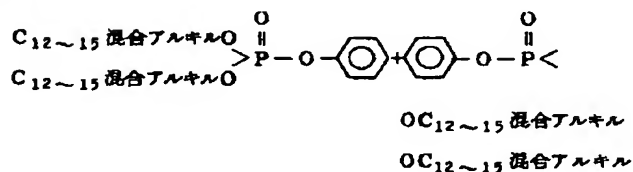
えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-フェニルジメタノール、水添ビスフェノールA、グリセリン、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートなどがあげられる。

④(OH)<sub>4</sub>で示される4価のアルコールとしては例えば、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、テトラメチロールシクロヘキサノールなどがあげられる。

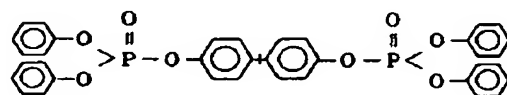
本発明において用いられる一般式〔1〕又は〔Ⅱ〕で表わされる化合物の代表例を次の第1表に示す。

第 1 表

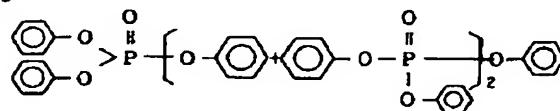
例 1



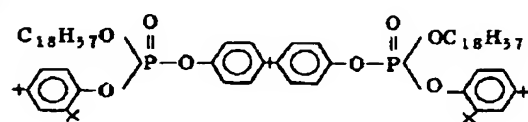
例 2



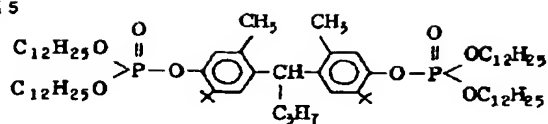
例 3



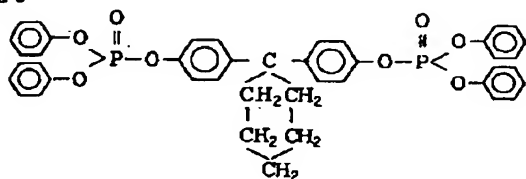
例 4



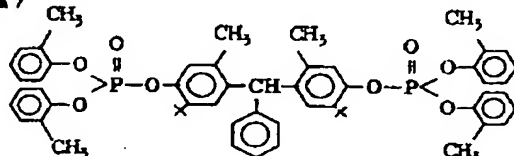
例 5



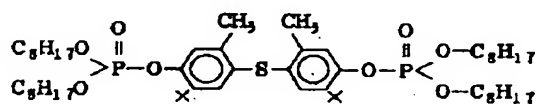
例 6



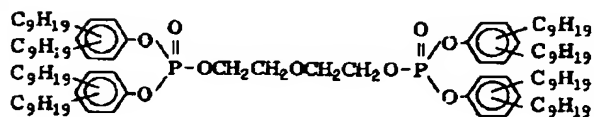
例 7



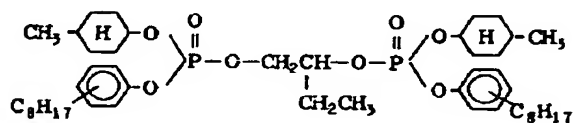
例 8



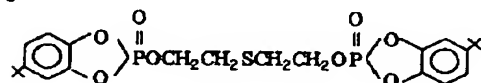
例 13



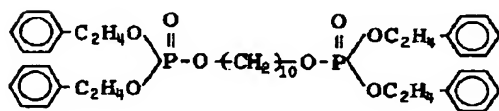
例 14



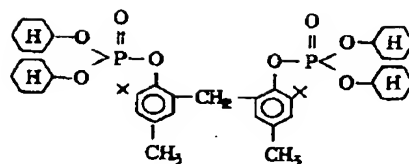
例 15



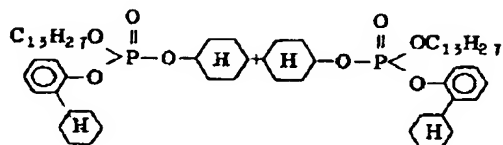
例 16



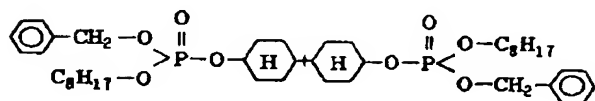
例 9



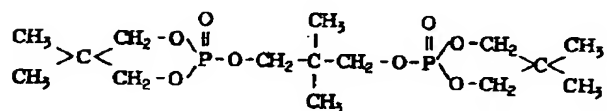
例 10



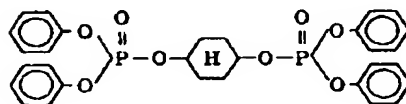
例 11



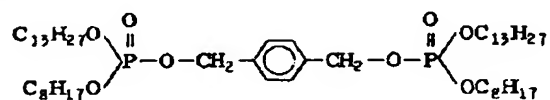
例 12



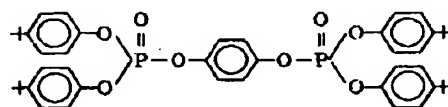
例 17



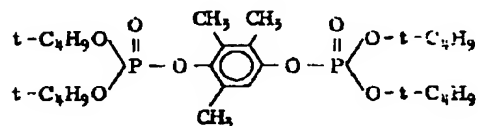
例 18



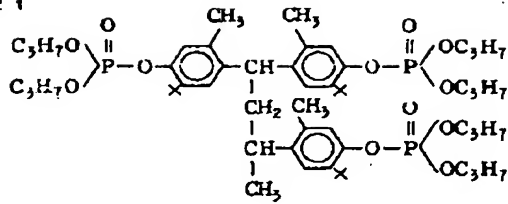
例 19



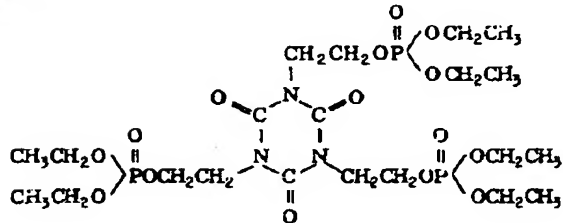
例 20



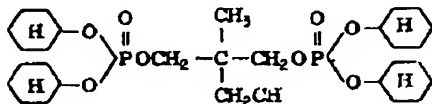
例21



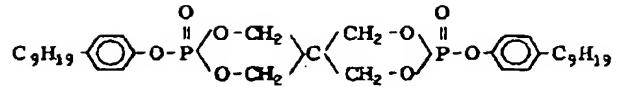
例22



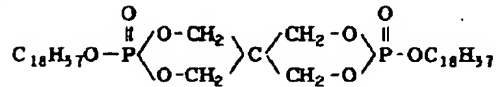
例23



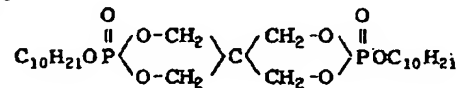
例24



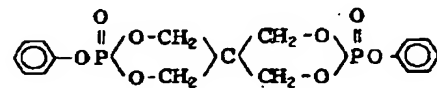
例25



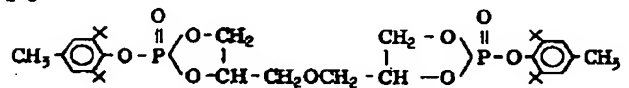
例26



例27



例28



これらのホスフェート化合物は、例えばオキシ塩化リンとアルコール類および／又はフェノール類の混合物と反応させるか、リン酸低級アルキルエステルまたはリン酸トリフェニルとアルコール類および／又はフェノール類の混合物とエステル交換させるか、相当する有機亜リン酸化合物の酸化により容易に合成することができる。

次にホスフェート化合物の具体的な合成例を示す。

#### 合成例 例1化合物(第1表)の製法

43.0gのテトラ(C<sub>12</sub>~<sub>15</sub>混合アルキル)・ビスフェノールA・ジホスファイトを150gの酢酸/ジエチルエーテル(1/2)混合溶媒に溶解し、10~20℃でかくはんしながら9.87gの過酸化水素50%水溶液をゆつくりと滴下した。滴下完了後さらに10~20℃で50分間反応を継続した後、硫酸水素ナトリウム2%水溶液、水酸化ナトリウム2%水溶液及び水で洗浄、乾燥脱溶媒した結果、無色粘稠液状のテ

トラ(C<sub>12</sub>~<sub>15</sub>混合アルキル)・ビスフェノールA・ジホスフェートを得た。赤外線吸収スペクトル；

865cm<sup>-1</sup>の3価P-O伸縮振動の吸収が消滅し、955cm<sup>-1</sup>の5価P-O伸縮振動と1290cm<sup>-1</sup>の遊離のP=O伸縮振動の吸収が出現した。

上記ホスフェート化合物の添加量は限定されるものではないが、好ましくはハロゲン含有樹脂100重量部に対して0.01~5重量部が使用でき、より好ましくは0.05~3重量部が使用できる。

本発明組成物に他の添加剤を加え更にその性能の向上をはかる事が行なわれて良いことは勿論であり、これらの他の添加剤としては例えば可塑剤、酸化防止剤、光安定剤、架橋剤、充テン剤、他の有機ホスフェート化合物、赤外線吸収剤、顔料、帯電防止剤、防曇剤、プレートアウト防止剤、表面処理剤、滑剤、難燃剤、螢光剤、防錆剤、殺菌剤、劣化剤、非金属安定剤、加工助剤、離型剤などを包含させることができる。



本発明に用いられるハロゲンを含むする重合体としては次のようなものがある。例えば、ポリ塩化ビニル、ポリ臭化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、臭素化ポリエチレン、塩化ゴム、塩化ビニル、酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-プロピレン共重合体、塩化ビニル-スチレン共重合体、塩化ビニル-イソブチレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-スチレン-無水マレイン酸三元共重合体、塩化ビニル-スチレン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-ブタジエン共重合体、塩化ビニル-イソブレン共重合体、塩化ビニル-塩素化プロピレン共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン-酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル-アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル-メタクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル-アクリロニトリル

共重合体、内部可塑化ポリ塩化ビニルなどの含ハロゲン合成樹脂、若しくはこれらの樹脂類とポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-3-メチルブテンなどの $\alpha$ -オレフィン重合体又はエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィン及びこれらの共重合体、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、アクリル樹脂、スチレンと他の単量体（例えば無水マレイン酸、ブタジエン、アクリロニトリルなど）との共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合体、メタクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合体とのブレンド品、ブロック共重合体又はグラフト共重合体などをあげることができる。

次に実施例によつて具体的に説明する。しかしながら、本発明は次に挙げられた実施例によつて限定されるものではない。尚、各実施例における表中プレートアクト性はウオツチングレ

ッド法による、プレートアクトした色素の ppm で示した。

#### 実施例 1

本発明組成物の安定化効果をみるために、次の配合に第 2 表記載の化合物を加え、品線ロールで厚さ 1 mm のシートを作成し、190℃における熱安定性試験、透明性、初期着色性、プレートアクト性及びブリード性の試験を行なつた。また同時にウエザロメーターによる耐候性試験を行なつた。その結果を次の第 2 表に示す。

#### < 配 合 >

ポリ塩化ビニル (ビニカ 57H)	100	重量部
ジ-2-エチルヘキシルフタレート	50	
エポキシ化合物 (Mark Ep-13)	2.0	
ジフェニルデシルホスファイト	1.0	
Zn-ステアレート	0.6	
Ba-ステアレート	0.4	
Ba-ノニルフェネート	0.5	
ソルビタンモノパルミテート	2.0	
メチレンビスステアリアルアミド	0.3	
有機ホスファート化合物 (第 2 表)	1.0	

第 2 表

No.	有機ホスフェート化合物	熱安定性 (190℃)分	初期 色性	透明性	ブレート アウト性	耐候性時間	ブリード性
比較例 1-1	なし	100	略 濁	略 濁	80	1200	+
1-2	なし (R0-13 4.0 重量部 ジフェニル デシルホスファイトなし)	75	略 濁	劣 る	95	700	+
1-3	NQ 1 (第1表) 4.0 重量部 (R0-13, ジフェニルデシルホスファイトなし)	45	やや劣る	やや劣る	80	1100	+
1-4	ジオクチルフエニルホスフェート	90	略 濁	略 濁	60	1500	+++
1-5	ジフェニル・ビスフェノール A・ジ シドホスフェート	90	略 濁	略 濁	70	1400	+
実施例 1-1	NQ 1 (第1表, R0-13 なし)	100	良 好	良 好	45	2600	-
1-2	NQ 1 (第1表, ジフェニルデシルホ スファイトなし)	100	"	"	50	2500	-
1-3	NQ 1 (第1表)	120	極めて良好	極めて良好	20	3200	-
1-4	NQ 2 ( " )	120	"	"	25	3000	-
1-5	NQ 4 ( " )	120	"	"	20	3200	-
1-6	NQ 8 ( " )	120	"	"	25	3100	-
1-7	NQ 11 ( " )	120	"	"	30	3200	-
1-8	NQ 12 ( " )	120	"	"	25	3000	-
1-9	NQ 17 ( " )	110	"	"	35	2900	-
1-10	NQ 20 ( " )	120	"	"	35	2900	-
1-11	NQ 24 ( " )	120	"	"	20	3200	-
1-12	NQ 27 ( " )	120	"	"	25	3100	-

注: + ブリード有り, - ブリード無し

## 実施例 2

本発明組成物の安定化効果をみるために、次の配合に第3表記載の化合物を加え、混練ロールで厚さ1mmのシートを作成し、190℃における熱安定性試験、透明性、初期着色性、ブレートアウト性及びブリード性の試験を行なった。また同時にウエザロメーターによる耐候性試験を行なった。その結果を次の第3表に示す。

## &lt;配 合&gt;

ポリ塩化ビニル (ビニカ37H)	100	重量部
ジ-2-エチルヘキシルフタレート	4.5	
エポキシ化合物 (エピコート828)	1.0	
トリスノニルフエニルホスファイト	1.0	
Zn-ステアレート	0.6	
Ba-ステアレート	0.4	
Ba-ノニルフエネート	0.5	
ソルビタンモノパルミテート	2.0	
メチレンビスステアリルアミド	0.3	
有機ホスフェート化合物 (第3表)	5.0	

第 3 表

No.	有機ホスフェート化合物	熱安定性 (190℃)分	初期着色性	透明性	ブレート アウト性	耐候性 時間	ブリード性
比較例 2-1	なし	95	普通	普通	75	1000	+
2-2	No. 10 (第1表, エピコート 828, トリスノニルフエニルホスファイトなし)	45	やや劣る	やや劣る	95	1200	+++
2-3	トリクレジルホスフェート (エピコート 828, トリスノニルフエニルホスファイトなし)	45	やや劣る	やや劣る	95	1100	+++
2-4	トリクレジルホスフェート	70	普通	普通	75	1900	+
実施例 2-1	No. 3 (第1表)	110	極めて良好	極めて良好	25	3200	-
2-2	No. 5 (第1表)	110	"	"	20	3200	-
2-3	No. 10 (第1表, エピコート 828 なし)	105	良好	良好	45	2800	-
2-4	No. 10 (第1表, トリスノニルフエニルホスファイトなし)	95	"	"	50	2600	-
2-5	No. 10 (第1表)	110	極めて良好	極めて良好	20	3400	-
2-6	No. 13 ( " )	110	"	"	30	3000	-
2-7	No. 15 ( " )	110	"	"	30	3100	-
2-8	No. 18 ( " )	110	"	"	35	3000	-
2-9	No. 21 ( " )	110	"	"	25	3300	-
2-10	No. 22 ( " )	110	"	"	25	3200	-
2-11	No. 25 ( " )	110	"	"	20	3200	-
2-12	No. 26 ( " )	110	"	"	25	3300	-

## 実施例 3

次の配合により有機ホスファイト化合物の種類を変えて実施例 1 と同様の試験を行なった。結果を第 4 表に示す。

## &lt; 配 合 &gt;

ポリ塩化ビニル(ビニクロン 4000 M-5)	100 重量部
ジ-2-エチルヘキシルフタレート	45
有機ホスフェート化合物系 1 (第1表)	5
エピコート 828	5
Zn-ステアレート	0.5
Ca-ステアレート	1.0
Mg-オクタエート	0.3
エチレンビスステアリルアミド	0.5
ソルビタンモノステアレート	2.5
有機ホスファイト化合物 (第4表)	0.6

第 4 表

No.	有機ホスファイト化合物	熱安定性 (190℃)	初期着色性	ブレート アウト性	耐 候 性
比較例 3-1	トリフェニルホスファイト (有機ホスファイト化合物No. 1の 代りにトリクレジルホスファイト 5重量部)	90	劣る	160	時間 1500
実施例 3-1	トリフェニルホスファイト (エビコート 828 なし)	105	良 好	40	1800
3-2	トリフェニルホスファイト	120	非常に良好	35	2200
3-3	トリスノニルフェニルホスファイト	120	"	40	2400
3-4	トリステアリルホスファイト	120	"	45	2500
3-5	オクタチルジフェニルホスファイト	135	"	35	2800
3-6	ジフェニルイソデシルホスファイト	>135	"	50	2600
3-7	ブトキシエトキシエチル・ジフェニルホスファイト	135	"	55	2500
3-8	トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト	120	"	40	2400
3-9	テトラ (C12~15アルキル) ビスフェノール A ジホスファイト	135	"	45	2600
3-10	ジ (ノニルフェニル) ・4, 4'-イソプロピリデンビス- (2- tert-ブチルフェノール) ホスファイト	120	"	30	2200
3-11	フェニル・ビスフェノール A ・ペンタエリスリトールジホス ファイト	135	"	35	2100
3-12	水添ビスフェノール A ポリホスファイト	120	"	40	2500
3-13	[ オクタチルジフェニルホスファイト 0.5重量部 ジフェニルアジッドホスファイト 0.5重量部	135	"	30	2200
3-14	ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト	120	"	35	2000
3-15	2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル・フェニルペン タエリスリトールジホスファイト	120	"	40	2300
3-16	ビス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ・ジステアリル・ビ スフェノール A ジホスファイト	>135	"	45	2700

## 実施例 4

本発明組成物の安定化効果をみるために、次の配合により、混練ロールで厚さ1mmのシートを作成し、190℃における熱劣化試験及び初期着色の試験を行なった。その結果を次の第5表に示す。

## &lt; 配 合 &gt;

PVC (Geon 103 EP)	100 重量部
ジオクチルフタレート	48
エポキシ化合物 (第5表)	1.0
Ca-ステアレート	1.0
Zn-ステアレート	0.2
有機ホスファイト化合物 No. 10 (第1表)	0.5
ジステアリル・ペンタエリスリトール ジホスファイト	0.5

\* 但し初期着色及び熱着色はハンター比色計による黄色度を示す。

第 5 表

No.	エポキシ化合物	初期着色	熱着色 (190℃)	熱安定性 (190℃)
比較例 4-1	エビコート 828 (有機ホ スファイト化合物No. 10 なし)	3.4	5.5	60
実施例 4-1	エビコート 828 (ジステア リルペンタエリスリトール ジホスファイトなし)	1.8	2.7	100
4-2	エビコート 828	1.3	1.8	120
4-3	アラルダイト 508	1.2	1.6	120
4-4	EP-4100	1.3	1.6	120
4-5	CIBA ECN 1273	1.3	1.7	120
4-6	エポキシ化ポリブタジエン	1.5	2.0	110
4-7	エポキシ化魚油	1.7	2.2	105
4-8	エポキシ化大豆油	1.6	2.0	115
4-9	エポキシ化アマニ油	1.6	2.1	115
4-10	トリス (エポキシプロピル) イソシアヌレート	1.7	2.2	105
4-11	エポキシステアリン酸オク チル	1.5	2.0	110
4-12	ビニルシクロヘキセン・ジ エポキシイソ	1.5	1.9	110

## 実施例 5

本発明組成物の安定化効果をみるために、次の配合により、混練ロールで厚さ1mmのシートを作成し、190℃における熱劣化試験及び初期着色の試験を行なった。その結果を次の第6表に示す。

## &lt; 配 合 &gt;

PVC (Geon 103 EP)	100	重量部
ジオクチルフタレート	4.8	
アラルダイト502	1.0	
2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル・ フェニル・ペンタエリスリトールジホス ファイト	0.5	
Ca-ステアレート	0.8	
Zn-ステアレート	0.2	
有機ホスフェート化合物 (第6表)	1.0	

\* 但し初期着色及び熱着色はハンター比色計による黄色度を示す。

第 6 表

試 験	有機ホスフェート化合物	初期着色	熱着色 (190℃)	熱安定性 (190℃)	分
比較例 5-1	な し	3.2	4.8	55	
5-2	ジ(2-シクロヘキシルフェニル)・水素ビスフェノールA・ジアジドホスファート	3.0	4.5	60	
5-3	トリクレジルホスファート				
実施例 5-1	底 1 (第1表)	1.3	1.6	115	
5-2	底 3 ( # )	1.3	1.8	115	
5-3	底 6 ( # )	1.6	2.4	100	
5-4	底 10 ( # )	1.2	1.6	120	
5-5	底 12 ( # )	1.4	1.9	110	
5-6	底 16 ( # )	1.5	1.9	115	
5-7	底 17 ( # )	1.6	2.3	100	
5-8	底 20 ( # )	1.5	2.0	105	
5-9	底 22 ( # )	1.4	1.7	110	
5-10	底 26 ( # )	1.3	1.6	115	

## 実施例 6

次の硬質配合により、実施例3と同様に試験を行なった。またプレートアウト性の試験も行なった。その結果を第7表に示す。

## &lt; 配 合 &gt;

PVC (Geon 103 EP8)	100	重量部
エポキシ化アミノ油	1.0	
ブトキシエトキシエチル・ジフェニルホスファイト	0.5	
Mg-ステアレート	0.2	
Ca-ステアレート	3.0	
Zn-ステアレート	0.4	
有機ホスフェート化合物 (第7表)	0.5	

第 7 表

試 験	有機ホスフェート化合物	初期着色	熱着色 (190℃)	熱安定性 (190℃)	プレート アウト
比較例 6-1	な し	4.5	6.5	60	7.5
6-2	トリクレジルホスファート	4.2	6.1	55	7.0
6-3	オクチルジフェニルホスファート			55	
実施例 6-1	底 2 (第1表)	1.0	1.2	120	1.5
6-2	底 7 ( # )	1.2	1.5	110	2.0
6-3	底 9 ( # )	1.1	1.2	115	2.0
6-4	底 10 ( # )	8	1.2	120	1.5
6-5	底 13 ( # )	1.3	1.8	110	3.0
6-6	底 18 ( # )	1.1	1.3	115	2.5
6-7	底 19 ( # )	1.2	1.5	105	2.0
6-8	底 23 ( # )	1.2	1.3	115	2.5
6-9	底 24 ( # )	1.1	1.3	115	2.0
6-10	底 27 ( # )	1.2	1.6	110	2.5
6-11	底 27 (第1表、 ブトキシエトキシエチル・ジフェニルホス ファイトなし)	1.8	2.4	95	3.0

## 実施例 7

PVC-MBS ポリマーブレンドにおける効果  
をみるため、次の配合によりシートを作成し、  
190℃における熱安定性試験及び初期着色性  
試験を行なった。その結果を第8表に示す。

## &lt;配 合&gt;

PVC (Geon 103 EP-8)	100 重量部
MBS (メチルメタクリレート- ブタジエン-スチレン重合体)	10
エポキシ化大豆油	1.0
ビス(2-シクロヘキシルフェニル) アジドホスファイト	1.0
ステアリン酸	0.5
Zn-トルエート	0.4
Ba-ノニルフェノレート	0.7
有機ホスフェート化合物 (第8表)	0.5

系	有機ホスフェート化合物	初期着色	熱安定性 (190℃)
比較例			分
7-1	なし	普通	105
7-2	トリクレジルホスフェート	#	95
実施例			
7-1	系1 (第1表)	非常に良好	>120
7-2	系4 ( # )	#	>120
7-3	系5 ( # )	#	>120
7-4	系8 ( # )	#	>120
7-5	系11 ( # )	#	>120
7-6	系14 ( # )	#	>120
7-7	系16 ( # )	#	>120
7-8	系21 ( # )	#	>120
7-9	系25 (第1表、エポキシ化 大豆油なし)	良好	120
7-10	系25 (第1表、ビス(2- シクロヘキシルフェ ニル) アジドホス ファイトなし)	#	>120
7-11	系25 (第1表)	非常に良好	>120
7-12	系28 ( # )	#	>120